

PRÜFUNG DER BRENNEIGENSCHAFTEN VON LEICHTEN HEIZÖLEN

Von

K. KESZTHELYI, F. TÁTRAI und E. VÁMOS*

Lehrstuhl für Chemische Technologie, Technische Universität, Budapest

Vorgelegt von Assoc. Prof. Dr. I. SZEBÉNYI

Einleitung

In Ungarn werden leichte Heizöle in zweierlei Heizeinrichtungen verbrannt: in Verdampfungs- und Zerstäuberbrennern. Die Zahl der Verdampfungs-Ölbrenner beträgt in Ungarn nahezu zwei Millionen, ihr Ölverbrauch ist um 600–800 Tausend Jato, sie spielen daher in unserer Energiebilanz eine bedeutende Rolle. Der Brennstoff der Zerstäuberbrenner ist meistens Heizöl M oder S, doch es wird im Falle von Öfen kleinerer Kapazität oft leichtes Heizöl eingesetzt. Die mit leichtem Heizöl geheizten Öfen kleinerer Kapazität werden in der Regel nach dem Druckzerstäubungsprinzip betätigt.

Die wichtigste Anforderung der Betätigung der Feuerungseinrichtungen ist die Einstellung solcher Betriebsbedingungen, die neben der Erfüllung der Emissions- (Luftverunreinigungs-) Beschränkungen eine maximale Wirtschaftlichkeit ermöglichen.

Die drei wesentlichsten Luftverunreinigungsprodukte der Ölfeuerungs-einrichtungen sind:

- das Schwefeldioxyd (welches gewissermaßen zu Schwefeltrioxyd konvertiert wird),
- die Stickstoffoxyde und
- der Rußgehalt der Rauchgase.

Unter den Luftverunreinigungsparametern kann die

a) $\text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$ Reaktion in Richtung des SO_2 durch Anwendung kleinerer Luftüberschüsse verschoben werden. Damit kann die Bildung des Korrosion verursachenden Schwefeltrioxyds [1] herabgesetzt werden. Dies wird in Abb. 1 veranschaulicht.

b) die Emission der Stickstoffoxyde (NO_x) wird durch Herabsetzung der Luftüberschüsse verringert [2]. Dies ist aus Abb. 2 ersichtlich.

c) die Rußbildung erhöht sich in dem praktisch in Frage kommenden Luftüberschußintervall durch Herabsetzung des Luftüberschusses.

Der Wirkungsgrad der Heizeinrichtungen wird durch Herabsetzung des Luftüberschusses erhöht, falls zu große Ablagerungen die Wärmeübertragungsverhältnisse nicht in bedeutendem Maße schädigen. Da sich die

* Institut für Hochdruckforschung (NAKI), Százhalombatta.

Bildung von Schwefeltrioxyd und Stickstoffoxyden sowie der Wirkungsgrad in gleicher Richtung mit dem Luftüberschuß ändern, bemüht sich der Inbetriebhalter — im Falle richtiger Behandlung — denjenigen minimalen Luft-

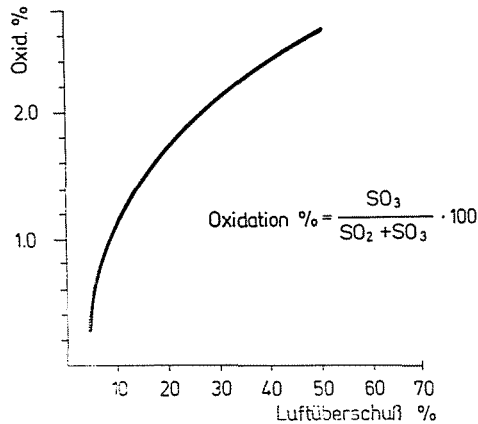


Abb. 1. Die Wirkung des Luftüberschusses auf die Oxydation im Prozeß $\text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 + \text{SO}_3$

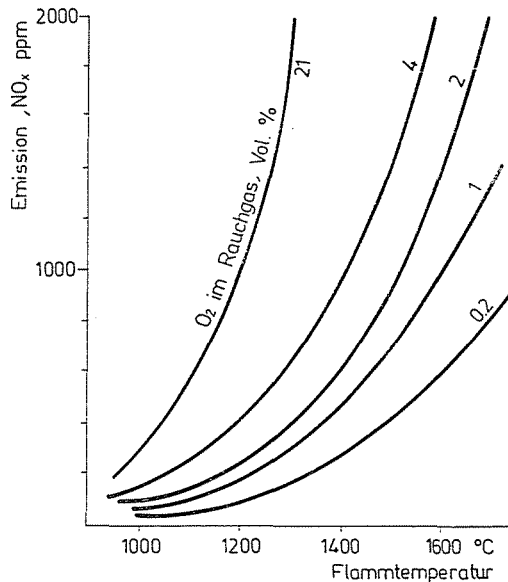


Abb. 2. NO_x -Emission bei Ölfeuerung

überschußwert zu finden, bei welchem die Rußbildung noch unterhalb der zulässigen Grenze bleibt.

Der rußfreie Zustand kann im Prinzip durch Regelung der Betriebsbedingungen immer erreicht werden, jedoch oft nur zu Lasten des Wirkungs-

grades und der Rauchgaskorrosion. In der gegenwärtigen Lage haben die Erhöhung des Wirkungsgrades und der Umweltschutz eine große Bedeutung. In der gemeinsamen Erfüllung dieser beiden Bedingungen spielen die Brennverbesserungsadditivs eine bedeutende Rolle.

Verringert ein Additiv die Rußbildung (bei gegebenem Luftüberschuß), oder wird dieselbe Verrußung durch Anwendung kleineren Luftüberschusses ermöglicht, dann kann das Additiv eindeutig als wirksam bezeichnet werden, angenommen, daß es keine, die Wärmeübertragungsverhältnisse schädigenden oder korrosiven Ablagerungen verursacht. Der Zweck unserer Untersuchungen war die Prüfung und der Vergleich der Wirksamkeit heimischer und ausländischer Additivs, zur Verbesserung der Wirtschaftlichkeit der Verwendung von leichtem Heizöl.

Natürlich können die Brenneigenschaften auch durch Änderung der Zusammensetzung des leichten Heizöls verbessert werden. Welche der zwei Möglichkeiten gewählt werden, wird durch Wirtschaftlichkeitserwägungen bestimmt.

1. Berechnung der sich im Laufe des Brennprozesses bildenden Rußmenge

Die Bestimmung der rußvermindernden Wirkung wurde nach folgender Methode durchgeführt:

Durch Bestimmung des Rußgehaltes der Rauchgase mit dem Bacharach-Gerät erhält man eine sog. Rußziffer. Die Skala beinhaltet Wertzahlen von 0 bis 9. Der Wert 0 entspricht dem rußfreien Zustand, 9 der stärksten Verrußung. Aus der Literatur ist es bekannt, daß im Falle eines gegebenen Heizöltyps, die Rußziffer eindeutig mit der Rußkonzentration der Rauchgase zusammenhängt. Im Falle des zu den Messungen verwendeten leichten Heizöls TH 5/20 ist zwischen der Rußkonzentration der Rauchgase (mg/Nm^3) und der Bacharach-Ziffer die Riggs [3] Eichkurve annähernd gültig. Die Eichkurve wurde in Abb. 3 dargestellt.

Wird die aus der Bacharach-Ziffer erhaltene Rußkonzentration (C) mit dem aus der Masseneinheit des Heizöles gebildeten realen Rauchvolumen multipliziert, so erhält man eine sog. spezifische Rußzahl (R).

$$C \cdot V_{sz}^f \frac{\text{CO}_2 \text{ max}}{\text{CO}_2 \text{ gemessen}} = R \left[\frac{\text{mg Ruß}}{\text{kg Öl}} \right]$$

Es wurde gefunden, daß sich die so erhaltene spezifische Rußzahl am besten zur Charakterisierung der Verrußungsverhältnisse eignet.

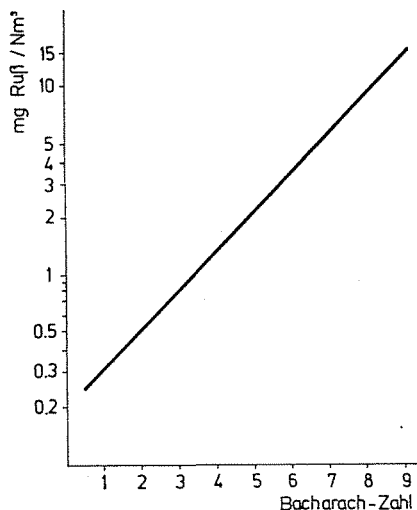


Abb. 3. Zusammenhang zwischen der Rußkonzentration und der Bacharach-Zahl [3]

2. Herabsetzung der Rußbildung von Verdampfungs-Ölbrennern durch Änderung der Zusammensetzung des leichten Heizöls und durch Anwendung von Additiven

Im Falle von Verdampfungsbrennern [4, 5, 6] steht man dem Typ der Diffusionsflammen näher. Daher treten gegenüber der Konstruktion der Feuerungseinrichtung die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Brennstoffe in den Vordergrund.

Die Rußpartikeln entstehen durch thermische Spaltung des verdampften Öls [7, 8]. Die gespalteten Kohlenwasserstoffe können im Ruß nachgewiesen werden [7]. Eine Erklärung und teils Weiterentwicklung ist jene an der Hand liegende Vorstellung, daß die Rußbildung mit dem Abkühlen der Flamme zusammenhängt [9], entweder infolge der Umwelt, oder wegen des größeren Luftüberschusses.

Die entstandenen Rußpartikeln können bei entsprechender Temperatur, Aufenthaltsdauer und Luftüberschuß verbrennen. Entsprechende Temperaturen und Aufenthaltsdauer sind sehr wichtig, da nach den Arbeiten verschiedener Forscher [9, 10, 11] und auch nach eigenen Erfahrungen der Luftüberschuß oberhalb einer gewissen Grenze die Rußbildung fördert.

2.1. Die Prüfeinrichtungen

Zu unseren Untersuchungen wurde die in Abb. 4 dargestellte Einrichtung zusammengestellt. Der wesentlichste Teil der Einrichtung war ein Ölofen mit einer Nominalleistung von 10 000 Kcal/St.

Unsere Untersuchungen wurden außer dem leichten Heizöl TH 5/20 auch auf einige Modellgemische erweitert. Das zu untersuchende Öl gelangte aus der entsprechenden Bürette (10, 11) durch den Ölspeiser (9) des Ofens in den Feuerraum (1). In die Strecke des Rauchgases wurde eine wärmeisolierte Meßzone (2) eingefügt. Hier wurden zur Messung der Rauchgastemperatur das Thermoelement, zur Messung des Zuges ein Schrägrohrmanometer (5), zur Bestimmung der Zusammensetzung der Rauchgase das Verbindungsrohr zum Rauchgasanalysator (8) und die Stelle der Ruß-Probenahme (6) eingesetzt.

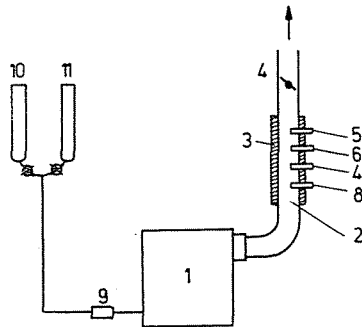


Abb. 4. Meßeinrichtung zur Bestimmung der Rußbildungsneigung im Falle von Verdampfungsbrennern

Die hauptsächliche Fehlerquelle der Messung [12] ist die Art der Probenahme aus dem Rauchgas. Es ist nämlich fraglich, ob die Probe tatsächlich sämtliche Arten der im Rauchgas vorkommenden Rußpartikeln enthält, und ob diese darin in der gleichen Konzentration vorkommen, wie in dem im Schornstein strömenden Rauchgas. Dies kann durch Berücksichtigung von zwei Gesichtspunkten gesichert werden:

a) Die Gasprobe muß mit der gleichen linearen Geschwindigkeit in der Sonde der Probenahme strömen, wie im Schornstein. Wird das Gas mit größerer Geschwindigkeit eingesaugt, so werden auch die größeren Rußpartikeln in die Probe gelangen, bei minderer Geschwindigkeit nur die feineren, kleineren Körnchen (der Begriff größer oder kleiner ist hier relativ).

b) Die allgemein verbreiteten Geräte arbeiten mit einer Probenahme senkrecht auf die Gasströmung. Dies hat zur Folge, daß die größeren Partikeln, welche der plötzlichen Richtungsänderung nicht folgen können, nicht auf die Filterpapierplatte gelangen. Es ist daher zweckmäßig, die Probe parallel zur Richtung des Gasstromes zu nehmen.

Natürlich kann auch die subjektive Auswertung eine Unsicherheit verursachen.

2.2. Wirkung der Zusammensetzung des leichten Heizöls auf die Rußbildung

Aufgrund unserer Vorversuche wurde zur Prüfung der gemeinsamen Wirkung der Parameter ein dreistufiger Versuch mit vollkommenen Faktoren geplant. Es wurden drei Gemische mit verschiedenen durchschnittlichen molekularen Siedepunkten und mit drei verschiedenen C/H (Kohle: Wasserstoff) Verhältnissen bereitet. Die Kombination der beiden Variablen ergab 9 Modellgemische. Die Gemische verschiedenen durchschnittlichen Siedepunkten wurden derart erhalten, daß das leichte Heizöl TH 5/20 bei 270 °C in zwei Fraktionen getrennt wurde. Es wurden dadurch ein Kopfprodukt und ein Sumpfprodukt erhalten. Die Substanz mittleren durchschnittlichen Siedepunktes ergab das unveränderte leichte Heizöl TH 5/20. Das C/H Verhältnis der Gemische wurde mit Kogasin (hauptsächlich n- und i-Paraffine enthaltendem synthetischem Kohlenwasserstoffdestillat), mit Redesol (hauptsächlich C₇–C₁₀-Aromaten enthaltendem Produkt), mit Dekalin bzw. flüssigem Paraffinöl so geändert, daß sich inzwischen ihr Durchschnittssiedepunkt nicht ändert, und wir bei jedem Durchschnittssiedepunktwert ein 14%, 13,5% und 13% H-enthaltendes Modellgemisch besitzen. Die Modellgemische wurden mit Hilfe einer Pumpe mit Geschwindigkeiten von 600, 900, bzw. 1200 ml/St \pm 5 ml/St zugeführt. In der Prüferie wurde der Wert des Zuges bei 1,6–1,7 mm WS gehalten. Auf diese Weise konnte der Luftüberschuß als Funktion des Verbrauches in drei Stufen geändert werden.

Die bezüglichen Abgaben enthält Tabelle 1.

Aufgrund der durch Verbrennung der verschiedenen Modellgemische erhaltenen Angaben wurde das »mathematische Modell« der Feuerungseinrichtung aufgeschrieben. Die abhängige Variable des mathematischen Modells war die spezifische Rußzahl R. Als unabhängige Variablen wurden das Verhältnis C/H, der molekulare Durchschnittssiedepunkt und der Luftüberschuß betrachtet. Da die Rußbildung von diesen Werten nichtlinear abhängig ist [6], und die Anpassung der nichtlinearen multivariablen Gleichungen an die Meßpunkte mathematisch schwer ist, wurden diese primären unabhängigen Variablen zu solchen Variablen transformiert, von denen die Rußbildung bereits nahezu linear abhängig ist. So suchten wir den Zusammenhang in folgender Form:

$$Y = C_0 + C_1X_1 + C_2X_2 + C_3X_3 + C_4X_4$$

wobei: Y = die auf die Masseneinheit des verbrannten Öls bezogene Rußmenge, (mg/kg Öl)

$$X_1 = e^{-0,28 \text{ C/H}}$$

$$X_2 = T_m \text{ der durchschnittliche molekulare Siedepunkt, } ^\circ\text{K}$$

$$X_3 = (n - 1,7)^2. \text{ Hierbei ist } n \text{ der Luftüberschußfaktor}$$

$$X_4 = (n - 1,7)$$

X₀, C₁, C₂, C₃, C₄ = Konstanten

Tabelle 1

Untersuchungsdaten von Modellgemischen

Kennwerte	Modell-Gemische				
	I.	II.	III.	IV.	
C/H-Verhältnis	6,04	6,25	6,81	6,14	
H-Gehalt, Gew. %	14,2	13,8	12,8	14,0	
Durchschnittlicher molekularer Siedepunkt, °C	177,7	173,8	166,5	252,0	
Dichte, bei 15,6 °C, kg/dm ³	0,774	0,778	0,826	0,789	
Theoretisches CO ₂ Vol. %	15,8	15,22	15,58	15,15	
Bacharach- Zahlen bei Verbrauch von	600 ml/St 900 ml/St 1200 ml/St	7 7 4	8 8 5	9 9 7	7 8 6
Kennwerte	Modell-Gemische				
	V.	VI.	VII.	VIII.	
C/H-Verhältnis	6,27	6,69	6,19	6,54	
H-Gehalt, Gew. %	13,8	13,0	13,9	13,3	
Durchschnittlicher molekularer Siedepunkt, °C	271,3	239,6	278,8	291,1	
Dichte, bei 15,6 °C, kg/dm ³	0,827	0,847	0,811	0,843	
Theoretisches CO ₂ Vol. %	15,24	15,51	15,19	15,41	
Bacharach- Zahlen bei Verbrauch von	600 ml/St 900 ml/St 1200 ml/St	8 8 6	9 9 8	7 7 7	9 8 8

Die Bestimmung der wahrscheinlichen Konstanten des Modells wurde mit einem ODRA 1204 Computer durchgeführt. Das Programm wurde in Algol-Sprache geschrieben.

Für die Koeffizienten des mathematischen Modells wurden folgende Werte erhalten:

$$C_1 = - 338$$

$$C_2 = + 0,02$$

$$C_3 = - 6,44$$

$$C_4 = + 20,3$$

Zur Auswertung des Modells kann folgendes ausgesagt werden:

a) Da das C/H-Verhältnis mit negativem Vorzeichen im Exponenten steht, bedeutet der große negative Wert von C_1 , daß ein kleiner Anstieg des C/H-Verhältnisses die Rußbildung stark erhöht. Der Verbrennungsprozeß ist gegen den Parameter X_1 »sehr empfindlich«.

b) Der kleine positive Wert von C_2 weist darauf hin, daß der Anstieg des Durchschnittssiedepunktes die Rußbildung stark erhöht, jedoch weniger stark, als der Anstieg des C/H-Verhältnisses. (Der absolute Wert von C_2 ist zwar niedrig, doch multipliziert mit dem X_2 -Wert, dessen Größenordnung Hundert ist, kann die Wirkung nicht vernachlässigt werden). Dies folgt auch daraus, daß in homologen Reihen die Verdampfungswärme mit dem molekularen Durchschnittssiedepunkt zunimmt. Zur Prüfung des Durchschnittssiedepunktes sei bemerkt, daß auch die Breite des Siedepunktintervalls nicht belanglos ist, obzwar deren Nachweis sogar mit empfindlicheren Einrichtungen schwer ist.

c) Die Werte von C_3 und C_4 bestätigen den Minimum-Charakter der Kurve.

2.3. Die Wirkung der Öllegierung auf die Rußbildung

Die wichtigsten unter den rußhindernden Additivs der Verdampfungs-Ölbrenner sind die flüchtigen und unmittelbare Metall-Kohlen Bindung enthaltenden Metall-organischen Verbindungen [13]. Diese katalysieren den Verbrennungsprozeß in der Gasphase. Die meisten, im Handelsverkehr befindlichen Additivs sind nicht dieser Art, sie sind daher in Verdampfungsbrennern wirkungslos. Unter den untersuchten Additivs hat sich das CMT (Cyklo-Pentadienyl-Mangan-Trikarbonyl) am besten bewährt. Dieses wurde als Modellsubstanz durch den Organischen und Petrolchemischen Lehrstuhl der Veszprémer Universität für Chemische Industrie hergestellt.

Aufgrund der in unserem Prüfsystem durchgeführten Versuche wurde festgestellt, in welchem Maße dieses Additiv die Rußbildung aus leichtem Heizöl TH 5/20 herabsetzt. Es wurde festgestellt, daß die optimale Konzentration bei 0,25 Promille liegt.

Mit unseren weiteren Versuchen suchten wir die Frage zu beantworten, wie die Wirkung des Additivs durch die Eigenschaften des leichten Heizöls und des Luftüberschusses beeinflusst wird.

Zur Prüfung der Wirkung des Additivs wurde die gleiche dreistufige Versuchsserie mit vollkommenen Faktoren zusammengestellt, wie bei den sich auf die Wirkung der Zusammensetzung des Öls richtenden Versuchen. Die dort ausführlich bekanntgegebenen verschiedenen Modellgemische wurden auch mit Additivs geprüft.

Aufgrund der durch Verbrennung der legierten und unlegierten Öle (Gemische) gewonnenen Angaben wurde auch hier das mathematische Modell der Feuerungseinrichtung gesondert für die Verbrennung der legierten und

der unlegierten Öle aufgeschrieben. Die Ergebnisse der Berechnung sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Koeffizienten des mathematischen Modells

Konstante	Unlegiertes Öl	Legiertes Öl
C_1	-338	-242
C_2	+ 0,02	+0,02
C_3	-6,44	+1,35
C_4	+20,3	+18,4

Die Änderung der Konstanten des Modells gibt gewisse Informationen über den Wirkungsmechanismus des Additivs. Diese sind die folgenden:

a) Die etwa 30%-ige Herabsetzung des C_1 Wertes weist darauf hin, daß das legierte Öl mit dem Anwachsen des C/H-Verhältnisses ein ansteigendes Verrußen zeigt, doch ist dieser Anstieg wesentlich kleiner, als im Falle von unlegiertem Öl. Deshalb übt das Additiv bei leichten Heizölen größeren C/H-Verhältnisses (bei aromatischeren) eine größere rußvermindernde Wirkung aus. Das legierte Gemisch mit größerem C/H-Verhältnis verhält sich so, als ob es an Wasserstoff reicher, d. h. paraffinischer wäre.

b) Der Wert von C_2 ändert sich nicht. Das Additiv ist also in den geprüften Durchschnitts-Siedepunktintervallen nahezu gleich wirksam.

c) Da der Wert von C_1 im Vergleich zum unlegierten Öl stark abnimmt, änderte sich der Wert von C_2 nicht. Das bedeutet auch, daß die Bedeutung von C_2 im Vergleich zu C_1 größer wurde, d. h. die Rußbildung des legierten Öls weniger vom C/H-Verhältnis und mehr vom Siedepunkt abhängt.

d) Der Wert von C_3 ist beim legierten Fall größer, der Wert von C_4 änderte sich kaum. Die Abhängigkeit vom Luftüberschuß verstärkte sich. Das Additiv ist in erster Reihe bei kleinem Luftüberschuß wirksam, und das kann bereits bei der unmittelbaren Beobachtung der Messung festgestellt werden.

3. Verminderung des Verrußens von Zerstäuber-Ölbrennern

In Zerstäuber-Einrichtungen können Öldestillat oder Rückstandsöl verbrannt werden. Da der Zweck unserer Versuche die Untersuchung der Verbrennung von leichtem Haushaltsheizöl, in verschiedenen (Verdampfungs- und Zerstäuber-) Feuerungseinrichtungen war, und für diesen Zweck unter den Zerstäubereinrichtungen fast ausschließlich Druckzerstäuber-Brenner angewendet werden, wurden die Verhältnisse dieser Brenner geprüft.

Durch Zerstäubung des leichten Heizöls entstehen kleine Tropfen, und es beginnt auf deren Oberfläche — auf Einwirkung der Rückstrahlung des Feuerraumes — eine starke Verdampfung. Da das Brennen in der Gasphase erfolgt, und im Falle einer gegebenen Ölqualität die Massengeschwindigkeit der Verdampfung mit dem Anwachsen der spezifischen Oberfläche wächst, folgt daraus, daß eine feinere Zerstäubung besseres Brennen ermöglicht. Die Feinheit der Zerstäubung ist die Funktion der Eigenschaften des leichten Heizöls, des Zerstäubungsdruckes und der geometrischen Verhältnisse des Brenners. Bei einem Brenner gegebener Geometrie wird die Feinheit der Zerstäubung durch Herabsetzung der Oberflächenspannung des Öls und seiner Viskosität erhöht, durch Erhöhung des Zerstäubungsdruckes aber bis zu einer gewissen Grenze erhöht. Deswegen kann das verbrennungverbessernde Additiv in Zerstäuberbrennern nicht nur die Rolle eines Katalysators des Verbrennens in der Gasphase spielen, sondern auch die Verminderung der Oberflächenspannung des leichten Heizöls verursachen.

3.1. Konstruktion der Meßeinrichtung

Für unsere mit einem Zerstäuberölbrenner durchgeführten Versuche wurde das in Abb. 5 dargestellte System zusammengestellt.

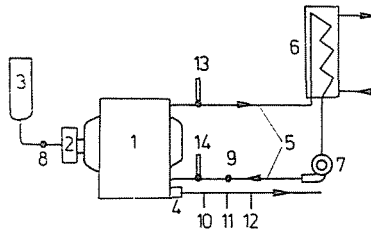


Abb. 5. Meßeinrichtung zur Prüfung der Rußbildungsneigung im Zerstäuber-Ölbrenner. Bezeichnungen: 1 — Komfort-Warmwasserkessel; 2 — Ölbrenner; 3 — Ölbehälter; 4 — Rauchgas abführender Stutzen; 5 — Wasser-Ein- und Ablaufsystem; 6 — wässriger Wärmeaustauscher; 7 — Umlaufpumpe; 8 — Ölmenzometer; 9 — Wasseruhr; 10 — Rauchgastemperaturmesser; 11 — Ruß-Probenahmestelle; 12 — Rauchgas-Probenahmestelle; 13, 14 — Wassertemperaturmessungen

Das Verhalten des Warmwasserkessel-Druckzerstäuber-Brennsystems wurde zuerst mit dem leichten Heizöl TH 5/20 untersucht. Im Laufe der Untersuchungen wurden zwei Faktoren in je drei Stufen geändert. Es wurden Versuche bei 8, 10, 12 atü Zerstäubungsdruck und bei jedem Druck (der gleichzeitig auch den Ölverbrauch bestimmte) bei 3 Luftüberschußwerten durchgeführt.

Da der Luftüberschuß eine monotone Funktion des CO_2 -Gehaltes ist, wurde der Wert der 3 Luftüberschüsse durch Einstellung von 3 Kohlendioxid-Konzentrationen festgelegt.

Zur Charakterisierung wurde eine »Charakteristik« des Brenners definiert. Darunter ist ein Diagramm zu verstehen, auf dessen horizontaler Achse der CO_2 -Gehalt der Rauchgase (oder der diesem proportionale Luftüberschuß-Faktor), auf der vertikalen Achse die spezifische Rußzahl »R« angegeben sind. Nach unseren Erfahrungen kann die Kurve auch durch halb-logarithmische Darstellung linearisiert werden, und es wurde daher auf die Ordinate der $\log R$ -Wert aufgetragen.

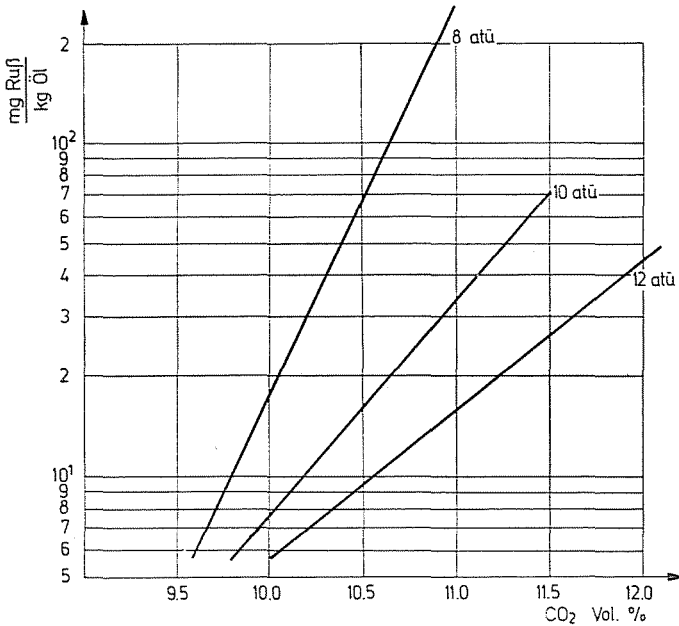


Abb. 6. Charakteristik des Brenners

Die Charakteristik des Ölbrenners wurde aufgrund der Meßergebnisse bei verschiedenen Zerstäubungsdrücken in Abb. 6 dargestellt.

Aus der Abbildung ist es ersichtlich, daß einerseits die Menge des aus 1 kg Öl entstehenden Rußes mit dem CO_2 -Gehalt des Rauchgases zunimmt, und andererseits die Rußbildung mit dem Zerstäubungsdruck abnimmt. Es ist charakteristisch für die Größenordnungsverhältnisse, daß mit ansteigender CO_2 -Konzentration die Rolle des Zerstäubungsdruckes größer wird (die Kurven sind divergierend).

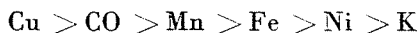
Die Wirkung der Additivs kann in Kenntnis der Brennercharakteristik so bewertet werden, daß die gegenseitige Lage der in Gegenwart des Additivs aufgenommenen und der mit dem als Grundstoff gewählten unlegierten leichten Heizöl aufgenommenen Kurven untersucht wird. Falls die Kurve in Gegenwart von Additivs eine niedrigere Lage hat, d. h., daß bei der gleichen

CO₂-Konzentration (Luftüberschuß) weniger Ruß entsteht, dann ist das Additiv wirksam.

3.2. Auswahl der in Zerstäuberbrennern angewendeten Additivs

Infolge der in Punkt 3 beschriebenen Gründe ist es sinngemäß, bei Zerstäuber-Ölbrennern sich einesteils mit die Zerstäubungsfeinheit erhöhenden (die Oberflächenspannung vermindernenden) Additivs, andernteils mit Additivs katalytischer Wirkung oder mit deren Kombinationen zu befassen.

Die katalytisch wirkenden Metalle sind im Additiv in zum apolaren Kohlenwasserstoff-Radikal gebundenem Zustand enthalten. Die Wirksamkeitsreihenfolge der katalytisch wirkenden Metalle bei einer Ölfeuerung [14] ist die folgende:



Gleichzeitig wurde von mehreren Autoren festgestellt [15, 16], daß im Falle von leichtem Heizöl (also bei verhältnismäßig leichte Komponenten enthaltenden Kohlenwasserstoffgemischen) Mangan am wirksamsten ist.

Deswegen wurden im Laufe unserer Prüfungen neben den im Handelsverkehr erhältlichen Additivs auch das im Laboratorium hergestellte Mn(II)-Oleat und das in Verdampfungsbrennern wirksame CMT untersucht.

Es sei bemerkt, daß die bei Zerstäubersystemen gebräuchlichen Additivs (Fulvalin, Additerm) in Verdampfungsbrennern geprüft wirkungslos waren.

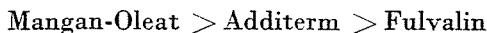
3.3. Wirkung der Additivs auf die Rußbildung in Zerstäuber-Ölbrennern

Unsere mit den Additivs gefundenen Prüfergebnisse sind in den Abb. 7, 8, 9 dargestellt. Um die Additivs besser vergleichen zu können, wurde die Änderung der Rußbildung bei gegebenem Zerstäubungsdruck als Funktion des Kohlendioxidgehaltes der Rauchgase dargestellt.

Aufgrund der Abbildungen können aus unseren Prüfergebnissen folgende Schlüsse gezogen werden:

Bei einem Zerstäubungsdruck von 8 atü und kleinem Luftüberschuß-Wert ist das Mn(II)-Oleat am wirksamsten, durch Zunahme des Luftüberschusses (Verminderung des CO₂-Gehaltes der Rauchgase) erreicht und übertrifft dann die Wirkung von Fulvalin und Additerm die des Mn(II)-Oleats. CMT ist auch wirksam, doch weniger als die zwei vorigen.

Bei einem Zerstäubungsdruck von 10 atü (bei nomineller Belastung des Brenners) ist die Wirkungsreihenfolge der Additivs am eindeutigsten:



(obwohl die Wirkung des letzteren außerhalb der Meßfehler liegt).

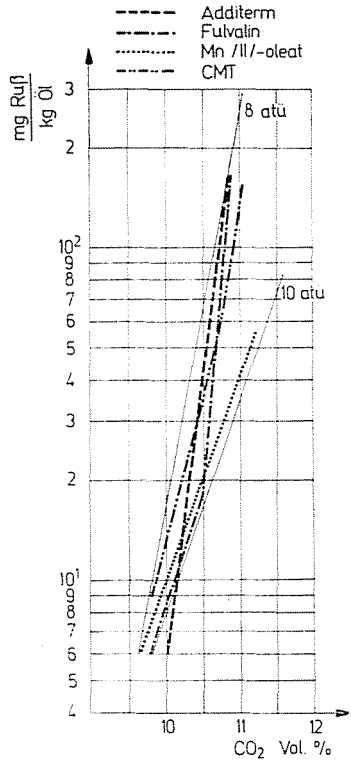


Abb. 7. Wirkung der Additivs bei einem Zerstäubungsdruck von 8 atü

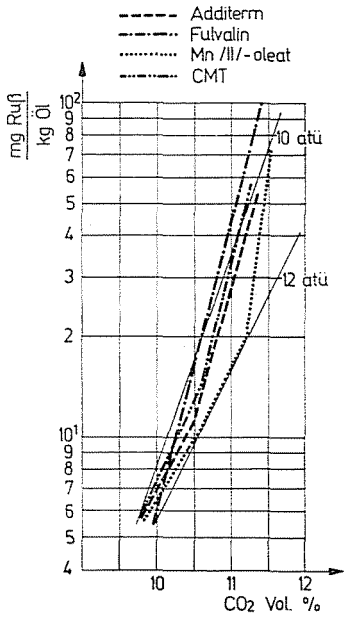


Abb. 8. Wirkung der Additivs bei einem Zerstäubungsdruck von 10 atü

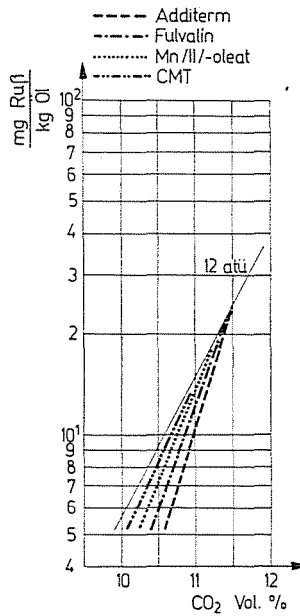


Abb. 9. Wirkung der Additivs bei einem Zerstäubungsdruck von 12 atü

Bei einem Zerstäubungsdruck von 12 atü ändert sich die Wirksamkeitsreihenfolge der Additivs wieder. Am besten ist »Additerm« und das Mangan-Oleat fällt auf den dritten Platz zurück. Durch Anstieg des Luftüberschusses nimmt die rußvermindernde Wirkung immer mehr ab, bis sie endlich bei einem gewissen Luftüberschußwert ganz aufhört.

Zusammenfassung

Im Laufe unserer Forschungsarbeit befaßten wir uns mit den Verbrennungsprozessen in mit Öl geheizten Verdampfungs- und Zerstäuber-Feuerungseinrichtungen, in erster Reihe mit den Ursachen der Rußbildung und den Möglichkeiten deren Eliminierung. Es wurde festgestellt, daß die Rußbildungsneigung der verschiedenen Kohlenwasserstoffgemische durch Anstieg des C/H-Verhältnisses exponentiell, durch Anstieg des molekularen Durchschnittssiedepunktes linear zunimmt. Diese Behauptung wurde auch durch Berechnung der Konstanten eines statistischen Modells unterstützt.

Die Untersuchung über die Herabsetzung der Rußbildung durch Additivs führte bei Verdampfungs-Ölbrennern zur Auswahl von Additivs mit guten Verdampfungseigenschaften und katalytischer Wirkung, bei Zerstäuberbrennern von die Oberflächenspannung vermindern- und katalytisch wirkenden Additivs.

Bei Verdampfungs-Ölbrennern wurde Cyklo-Penta-Dienyl-Mangan-Trikarbonyl, bei Zerstäubungs-brennern neben den im Handelsverkehr befindlichen Additivs (Fulvalin, Additerm) das Mangan(II)-Oleat für das wirksamste rußvermindernde Additiv befunden.

Literatur

1. ELEK, I.—PATAKI, E.: Olajtüzelésnél jelentkező kén-korrózió okai és csökkentési lehetőségei. (Gründe und Möglichkeiten der Verminderung der bei Ölfeuerung sich meldenden Schwefel-Korrosion.) Energiagazdálkodás XV. 1974. **9**, 408.
2. FRAU J. SZENDRÓDI: Levegőtisztaság-védelem és az olajtüzelés. (Luftreinheitsschutz und Ölfeuerung.) Energiagazdálkodás. XV. (1974) **9**, 417.
3. RIGGS, G. I.: Erdöl und Kohle. **18**. (1965) 82.
4. KRÖGER, C.—MEIER ZU KÖCKER, H.: Allgemeine Wärmetechnik. **9**, (1960) 289—294.
5. KRÖGER, C.—MEIER ZU KÖCKER, H.: Allgemeine Wärmetechnik. **10**, (1961) 205—216.
6. MEIER ZU KÖCKER, H.: Brennstoff Chemie **43** (1962) 129—133.
7. MEIER ZU KÖCKER, H.: Brennstoff Chemie **47** (1966) 35—43.
8. SAMBROCK, K. H.: Petroleum, February (1954) 56—63.
9. RYBIN, M.: Strojirenstvi. **19** (1969) 107—112.
10. MEIER ZU KÖCKER, H.: Brennstoff Chemie **49** (1968) 193—198.
11. REED, L. E.: Journal of the Institute of Fuel **34** (1961) 26.
12. HEINE, L.—WERTHOF, A. K.: Techn. Überwachung **8** (1967) Nr. 5.
13. SHAYESON, M. W.: SAE Paper No. 670866. October (1967).
14. SALOOJA, K. C.: Combustion Science and Technology **5** (1972) 243—244.
15. DECORSO, S. M.—HUSSEY, C. E.—AMBROSE, H. J.: ASME Paper No 67-PWR-5, 67-PWR-3.
16. TAYLOR, W. G.: Journal Fuel and Heat Technology **16** (6) 24.

Károly KESZTHELYI }
Ferenc TÁTRAI } H-1521 Budapest
Endre VÁMOS H-2440 Százhalombatta